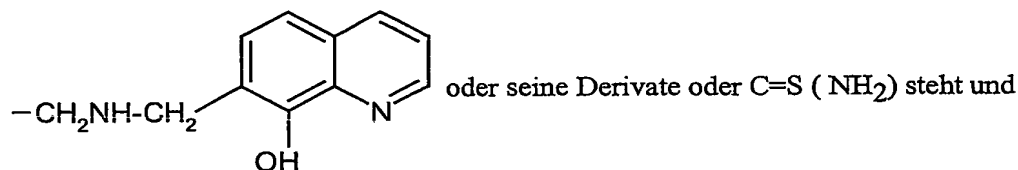


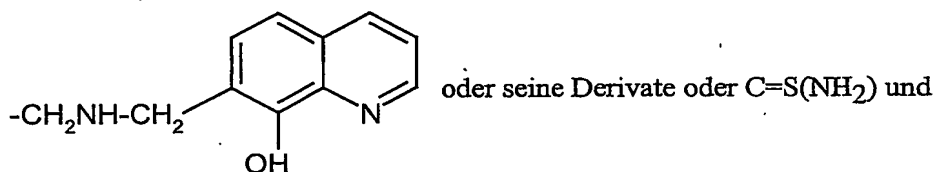
Chelataustauscher

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Ionenaustauscher, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, im Folgenden als Chelataustauscher bezeichnet, mit verbesserter Austauschkinetik und Selektivität, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung, wobei m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht und

$R_1$  für Wasserstoff oder einen Rest  $CH_2-COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1-C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder



$R_2$  für einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder



$R_3$  für H oder Na oder K steht.

Viele in der Technik angewandte Verfahren produzieren große Mengen wässriger Stoffströme, die Schwermetalle oder Wertstoffe enthalten. Hierzu gehören die Abwässer von Galvaniken, die Restmengen an Schwermetallen enthalten. Dazu gehören auch wässrige Stoffströme von Minen, bei denen in wässriger Schwefelsäure Schwermetalle wie Nickel vorliegen.

Bei der Kupfergewinnung wird in einem Verfahrensschritt schwefelsaure Kupferlösung, die Stoffe wie Antimon, Wismut oder Arsen enthält, elektrolysiert. Die Menge dieser NebenkompONENTEN muss niedrig gehalten werden, um den Elektrolysevorgang nicht zu behindern.

Zur Entfernung störender Schwermetalle oder zur Gewinnung von Wertstoffen werden verschiedene Verfahren angewandt. Insbesondere erfolgt die Entfernung der Stoffe durch Flüssig-/Flüssig Extraktionsverfahren oder durch den Einsatz von Ionenaustauschern in Perlform, wobei insbesondere Ionenaustauscher mit chelatisierenden Gruppen eingesetzt werden.

Hierfür werden Ionenaustauscher benötigt, die eine schnelle Diffusion der Ionen aus der Lösung in das Perlinnere sowie eine schnelle Bindung/Komplexierung mit den chelatisierenden Gruppen ermöglichen.

Es hat in der Vergangenheit Bemühungen gegeben, Ionenaustauscher mit verbesserter Austausch-  
5 kinetik herzustellen.

In US-A 5 141 965 werden Anionenaustauscher sowie Chelatharze mit verbesserter Austausch-  
kinetik beschrieben.

Die Anionenaustauscher werden dabei in der Weise hergestellt, dass haloalkylierte, vernetzte Perl-  
polymerisate in zwei Schritten mit Aminen umgesetzt werden. Zunächst werden überwiegend im  
10 leicht zugänglichen äußeren Bereich der Perlen liegende haloalkylierte Stellen durch Umsetzung  
mit Aminen wie Dimethylamin in schwach basische Gruppen umgewandelt. Anschließend werden  
weniger gut zugängliche Perlbereiche durch Umsetzung mit Aminen wie Trimethylamin in stark  
basische Gruppen umgewandelt. Die Austauscher sollen eine verbesserte Austauschkinetik dadurch  
15 erhalten haben, dass sie verkürzte Diffusionswege für die zu trennende Spezies zeigen sowie eine  
verbesserte Diffusion durch stark basische im Perlinneren liegende Gruppen besitzen. Auf diese  
Weise werden in der US-A 5 141 965 auch Chelatharze mit schwach und stark basischen  
Picolylaminstrukturen hergestellt.

Das in der US-A 51 41 965 beschriebene Verfahren verbessert die Kinetik des Austauschvorganges  
dadurch, dass vorhandene bekannte Perlpolymerisate nach bekannten Methoden haloalkyliert  
20 werden und diese haloalkylierten Stellen in unterschiedlicher Weise weiter funktionalisiert werden.

Diese Vorgehensweise zur Verbesserung der Austauschkinetik hat verschiedene Nachteile.

Verbessert wird nicht die Morphologie des Perlpolymerisates, die im anschließend funktionali-  
sierten Zustand die große Hauptmenge des Ionenaustauschers ausmacht und damit ganz wesentlich  
die Kinetik beeinflusst. Die Porenstruktur der Perlen wird nicht optimiert.

25 Die Verbesserung der Austauschkinetik erfolgt ausschließlich über eine im Vergleich zu bekannten  
Methoden anders gestaltete sich anschließende Funktionalisierung des haloalkylierten Perlpolym-  
erisates mit bekannten Stoffen, die nur anders über den Perldurchmesser verteilt werden und  
damit von sehr eingeschränkter Wirkung sind. Es erfolgt eine zweistufige und damit aufwändige  
Funktionalisierung, die in der Praxis nachteilig ist.

30 Es besteht daher ein Bedarf nach neuen Ionenaustauschern in Perlform, die eine verbesserte Aus-  
tauschkinetik sowie Selektivität für abzutrennende Ionen zeigen sowie eine hohe mechanische und  
osmotische Stabilität, in Säulenverfahren einen niedrigeren Druckverlust, keinen Abrieb, sowie

einen deutlich niedrigeren Druckverlust als die Ionenaustauscher gemäß dem Stand der Technik aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist nun, Ionenaustauscherharze mit dem zuvor beschriebenen Anforderungsprofil für die Entfernung von Stoffen, bevorzugt mehrwertigen Kationen, aus Flüssigkeiten, bevorzugt wässrigen Medien oder Gasen bereitzustellen, sowie die Bereitstellung eines Verfahrens zu deren Herstellung.

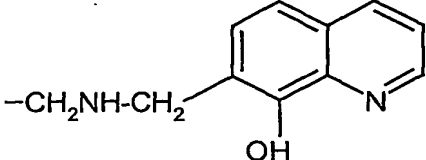
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer Ionenaustauscher, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man

10 a) Monomertröpfchen aus einem Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung, einer (Meth)acrylverbindung, einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,

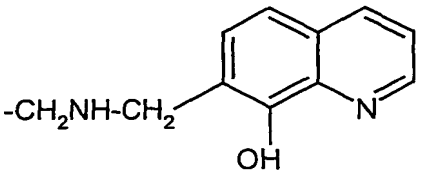
15 b) das erhaltene Perlpolymerisat mit chelatisierenden Gruppen funktionalisiert und in diesem Schritt die copolymerisierten (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäuregruppen umsetzt und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

$R_1$  für Wasserstoff oder einen Rest  $CH_2-COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1-C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder

20  oder seine Derivate oder  $C=S(NH_2)$  steht,

$R_2$  für einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder

 oder seine Derivate oder  $C=S(NH_2)$  steht und

$R_3$  für H oder Na oder K steht.

Nach der Polymerisation kann das Perlpolymerisat mit üblichen Methoden beispielsweise durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach einer oder mehreren Wäschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt werden.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß hergestellten Chelataustauscher die sowohl  
5 Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$  Gruppen enthalten eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Austauschkinetik und Selektivität.

Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher können sowohl monodispers als auch heterodispers, gel-förmig als auch makroporös sein.

Als Gemisch im Sinne der vorliegenden Erfindung kommt in Verfahrensschritt a) beispielsweise  
10 ein Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung sowie einer (Meth)acrylverbindung in Frage.

Als monovinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden in Verfahrensschritt a) bevorzugt monoethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, Chlormethylstyrol, eingesetzt.

15 Besonders bevorzugt wird Styrol oder Mischungen aus Styrol mit den vorgenannten Monomeren eingesetzt.

Bevorzugte polyvinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind für Verfahrensschritt a) multifunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Divinylbenzol, Divinyltoluol, Trivinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylnaphtalin, 1,7-Octadien,  
20 1,5-Hexadien, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Allylmethacrylat oder Diethylenglykoldivinylether.

Die polyvinylaromatischen Verbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 1-20 Gew.-%, vorzugsweise 2-12 Gew.-%, besonders bevorzugt 4-10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Monomeren eingesetzt. Die Art der polyvinylaromatischen Verbindungen (Vernetzer) wird im Hin-  
25 blick auf die spätere Verwendung des kugelförmigen Polymerisats ausgewählt.

Divinylbenzol ist in vielen Fällen geeignet.

Für die meisten Anwendungen sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, geeignet.

(Meth)acrylverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind monoethylenisch ungesättigte  
30 Verbindungen wie beispielsweise (Meth)acrylsäurealkylester, (Meth)acrylnitrile, (Meth)acrylsäure. Bevorzugt sind Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester oder Acrylnitril.

Insbesondere bevorzugt werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Acrylnitril oder Acrylsäuremethylester eingesetzt.

Die (Meth)acrylverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Monomeren eingesetzt.

- 5 Die gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen enthalten einen Initiator oder Mischungen von Initiatoren zur Auslösung der Polymerisation. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethyl-hexanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-
- 10 Amylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,5 Dipivaloyl-2,5-dimethylhexan; 2,5-bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan; Di-tert.-butylperoxyazelat; Di-tert.-amylperoxyazelat; tert.-Butylperoxyacetat; tert.-amylperoxyoctoat, sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril).

- Die Initiatoren werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis
- 15 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Monomeren angewendet.

- Als weitere Zusätze in den gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen können gegebenenfalls Porogene verwendet werden, um im Perlpolymerisat eine makroporöse Struktur zu erzeugen. Hierfür sind organische Lösungsmittel geeignet, die das entstandene Polymerisat schlecht lösen bzw. quellen. Beispielfhaft seien Hexan, Octan, Isooctan, Isododecan, Methylethylketon,
- 20 Butanol oder Octanol und deren Isomeren genannt.

Je nach dem ob Porogene verwendet werden, können die Perlpolymerisate in gelförmiger oder makroporöser Form hergestellt werden.

Die Begriffe mikroporös oder gelförmig bzw. makroporös sind in der Fachliteratur bereits eingehend beschrieben worden. – siehe Seidl et al. Adv. Polym. Sci., Vol.5 ( 1967 ), S. 113 – 213.

- 25 Bevorzugte Perlpolymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung, hergestellt durch Verfahrensschritt a), weisen eine makroporöse Struktur auf.

- Die Perlpolymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung können in heterodisperser oder monodisperser Form vorliegen, wobei für die Erzeugung monodisperser Perlpolymerisate bekannte Methoden, insbesondere die Verdüsung und die Fraktionierung durch Siebung angewendet werden
- 30 können.

Als monodispers werden in der vorliegenden Anmeldung solche Stoffe bezeichnet, bei denen der Gleichheitskoeffizient der Verteilungskurve kleiner oder gleich 1,2 ist. Als Gleichheitskoeffizient wird der Quotient aus den Größen  $d_{60}$  und  $d_{10}$  bezeichnet.  $d_{60}$  beschreibt den Durchmesser, bei welchem 60 Massen-% die in der Verteilungskurve kleiner und 40 Massen-% größer oder gleich sind.  $d_{10}$  bezeichnet den Durchmesser, bei welchem 10 Massen-% in der Verteilungskurve kleiner und 90 Massen-% größer oder gleich sind.

Das monodisperse, vernetzte, vinylaromatische Perlpolymerisat gemäß Verfahrensschritt a) kann in der Weise hergestellt werden, dass monodisperse, gegebenenfalls verkapselte Monomertropfen bestehend aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung sowie einem Initiator oder Initiatorgemisch und gegebenenfalls einem Porogen eingesetzt werden. Geeignete Verfahren werden in US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US-A 4 419 245, WO 93/12167 beschrieben. Vor der Polymerisation wird das gegebenenfalls verkapselte Monomertröpfchen mit einer (Meth)acrylverbindung dotiert und anschließend polymerisiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen im Verfahrensschritt a) mikroverkapselte Monomertröpfchen zum Einsatz.

Für die Mikroverkapselung der Monomertröpfchen kommen die für den Einsatz als Komplexkoazervate bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche oder synthetische Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe.

Als natürliches Polyamid ist beispielsweise Gelatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat oder Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine mit synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von beispielsweise Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid. Besonders bevorzugt werden Acrylsäure oder Acrylamid eingesetzt. Gelatine-haltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie beispielsweise Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die Verkapselung von Monomertröpfchen mit Gelatine, gelatinehaltigen Koazervaten oder gelatinehaltigen Komplexkoazervaten wird in der EP-A 0 046 535 eingehend beschrieben. Die Methoden der Verkapselung mit synthetischen Polymeren sind bekannt. Gut geeignet ist beispielsweise die Phasengrenzflächenkondensation, bei der eine im Monomertröpfchen gelöste Reaktivkomponente (beispielsweise ein Isocyanat oder ein Säurechlorid) mit einer zweiten, in der wässrigen Phase gelösten Reaktivkomponente (beispielsweise einem Amin), zur Reaktion gebracht wird.

Die Umsetzung der nach a) hergestellten Perlpolymerisate zu Chelataustauschern, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, erfolgt durch Funktionalisierung gemäß Verfahrensschritt b).

Die Funktionalisierung des Perlpolymerisates nach dem Phthalimidverfahren kann beispielsweise gemäß US-A 4 952 608, DAS 2 519 244 oder nach EP-A 10 78 690 durchgeführt werden.

Die Funktionalisierung der Perlpolymerisate kann auch nach anderen Verfahren erfolgen. Zum Beispiel kann durch Chlormethylierung und anschließender Umsetzung mit Aminen ein aminomethyliertes Copolymerisat erhalten werden, das mit geeigneten Carboxylgruppen-haltigen Verbindungen, wie beispielsweise Chloressigsäure zu Chelatharzen vom Iminodiessigsäuretyp umgesetzt werden kann – siehe US-A 4 444 961, US-A 5 141 965.

Bei der Funktionalisierung der Perlpolymerisate nach dem Phthalimidverfahren wie im Verfahrensschritt b) beschrieben, wird das Perlpolymerisat mit Phthalimiddervativen kondensiert. Als Katalysator wird hierbei Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid eingesetzt.

Die Abspaltung des Phthalsäurerestes und damit die Freilegung der  $-(CH_2)_mNH_2$ -Gruppe erfolgt im Verfahrensschritt b) durch Behandeln des phthalimidomethylierten vernetzten Perlpolymerisates mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkalihydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise 120 -190°C. Die Konzentration der Natronlauge liegt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung Aminoalkylgruppen-haltiger vernetzter Perlpolymerisate mit einer Substitution der aromatischen Kerne größer 1.

Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat wird schließlich mit vollentsalztem Wasser alkalifrei gewaschen.

Bei den angewandten stark sauren bzw. stark alkalischen Reaktionsbedingungen werden neben der Phthalimidomethylierung auch die im Polymer vorliegenden (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäureeinheiten umgewandelt.

Die Funktionalisierung im Verfahrensschritt b) kann aber auch nach dem Chlormethylierungsverfahren durchgeführt werden, wobei die Herstellung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher durch Umsetzung des Aminomethylgruppen-haltigen monodispersen, vernetzten, vinylaromatischen Grundpolymerisates in Suspension mit Verbindungen, die schließlich als funktionalisiertes Amin chelatisierende Eigenschaften entwickeln, erfolgt.

Als bevorzugte Reagenzien werden dann im Verfahrensschritt b) Chloressigsäure oder ihre Derivate, Formalin in Kombination mit P-H aciden (nach modifizierter Mannich Reaktion)

Verbindungen wie phosphorige Säure, Monoalkylphosphorigsäureester, Dialkylphosphorigsäureester, Formalin in Kombination mit S-H aciden Verbindungen wie Thioglykolsäure, Alkylmercaptanen, L-Cystein oder Formalin in Kombination mit Hydroxychinolin oder dessen Derivate eingesetzt.

- 5 Besonders bevorzugt werden Chloressigsäure oder Formalin in Kombination mit P-H aciden Verbindungen wie phosphorige Säure eingesetzt.

Als Suspensionsmedium wird Wasser oder wässrige Mineralsäure eingesetzt, bevorzugt Wasser, wässrige Salzsäure oder wässrige Schwefelsäure in Konzentrationen zwischen 10 und 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%.

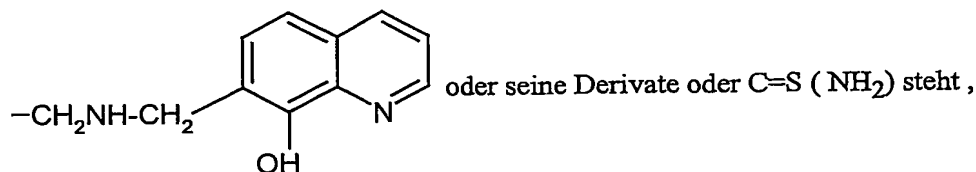
- 10 Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Chelataustauscher mit sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen erhältlich durch

- a) Umsetzen von Monomertröpfchen aus einem Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung, einer (Meth)acrylverbindung,  
15 einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat,

- b) Funktionalisieren des erhaltenen Perlpolymerisats mit chelatisierenden Gruppen und in diesem Schritt Umsetzung der copolymerisierten (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäuregruppen, wobei

- 20 m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

- R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1-C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder



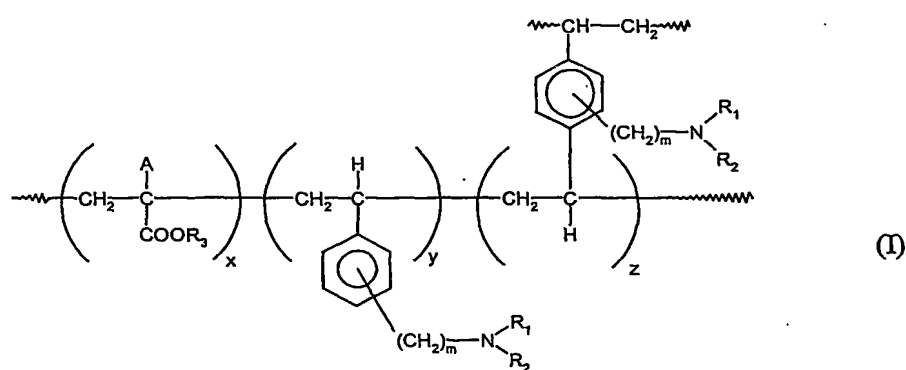
- R<sub>2</sub> für einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  
25  $-CH_2-S-C_1-C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder





$\text{R}_3$  für H oder Na oder K steht.

Bevorzugt entstehen durch das erfindungsgemäße Verfahren Ionenaustauscher mit Carboxylgruppen und mit  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{NR}_1\text{R}_2$ -Gruppen der allgemeinen Formel (I), die sich während des Verfahrens schritt b) ausbilden:



worin

$x = 0,01-0,3$

$y = 0,7 - 0,99$

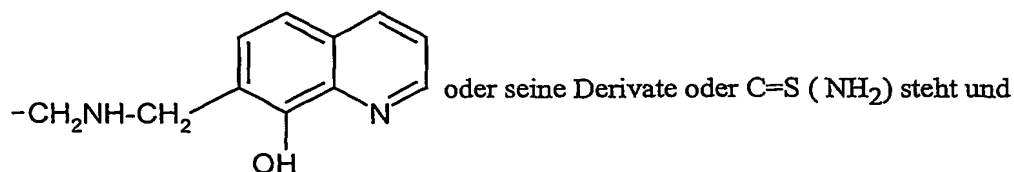
10  $z = 0,01 - 0,2$

A für H oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, bevorzugt  $\text{CH}_3$  steht

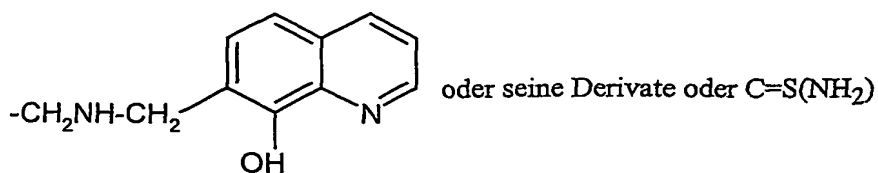
$\text{R}_3$  für H oder Na oder K steht

m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht


$\text{R}_1$  für Wasserstoff oder einen Rest  $\text{CH}_2\text{-COOR}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{P(O)(OR}_3\text{)}_2$  oder  
 15  $\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{COOR}_3$  oder  $\text{-CH}_2\text{-S-C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$  oder  $\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{) COOR}_3$  oder



$\text{R}_2$  für einen Rest  $\text{CH}_2\text{COOR}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{P(O)(OR}_3\text{)}_2$  oder  $\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{COOR}_3$  oder  
 $\text{-CH}_2\text{-S-C}_1\text{C}_4\text{-alkyl}$  oder  $\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOR}_3$  oder



steht.

Mit  ist in Formel (I) das Polymergerüst beispielsweise aus Styrol- und Divinylbenzol-Einheiten angedeutet.

- 5 Die erfindungsgemäßen Chelataustauscher sowohl mit Carboxylgruppen als auch mit  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen weisen bevorzugt eine makroporöse Struktur auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Chelataustauscher eignen sich zur Adsorption von Metallen, insbesondere Schwermetallen und Edelmetallen und ihren Verbindungen aus wässrigen Lösungen und organischen Flüssigkeiten. Die erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscher mit Carboxyl-

10 gruppen sowie mit chelatisierenden Gruppen eignen sich besonders zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen, so z.B. bei der Reinigung (Grundwassersanierung) belasteter Wässer. Sie werden auch eingesetzt zur Entfernung von Edelmetallen aus wässrigen Lösungen (mit saurem, neutralem oder alkalischem pH-Wert), insbesondere aus wässrigen Lösungen von Erdalkalien oder Alkalien, aus Solen der Alkalichloridelektrolyse, aus wässrigen Salzsäuren, aus

15 Abwässern oder Rauchgaswäschen, aber auch aus flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Carbonsäuren wie Adipinsäure, Glutarsäure oder Bernsteinsäure, Erdgasen, Erdgaskondensaten, Erdölen oder Halogenkohlenwasserstoffen, wie Chlor- oder Fluorkohlenwasserstoffen oder Fluor/Chlor-Kohlenwasserstoffen. Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher eignen sich aber auch zur Entfernung von Schwermetallen, insbesondere Eisen, Cadmium oder Blei aus Stoffen die

20 während einer elektrolytischen Behandlung, beispielsweise einer Dimerisierung von Acrylnitril zu Adiponitril, umgesetzt werden.

Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscher zur Entfernung von Quecksilber, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Mangan, Uran, Vanadium, Elementen der Platingruppe sowie Gold oder Silber aus den oben aufgeführten Lösungen, Flüssigkeiten oder Gasen.

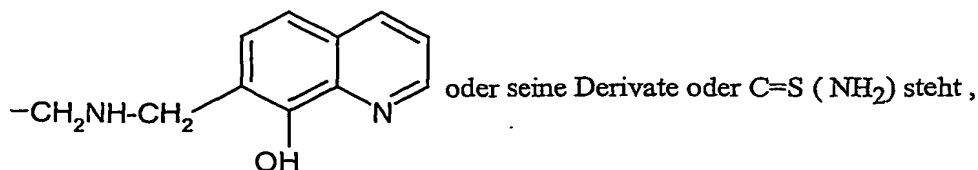
25

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist die Entfernung von Metallen, welche in der Oxidationsstufe +III vorliegen können, aus schwefelsauren Kupferlösungen. Bevorzugte Metalle dieser Gruppe sind Antimon, Wismut, Arsen, Kobalt, Nickel, Molybdän oder Eisen, ganz besonders bevorzugt Antimon, Wismut und Molybdän.

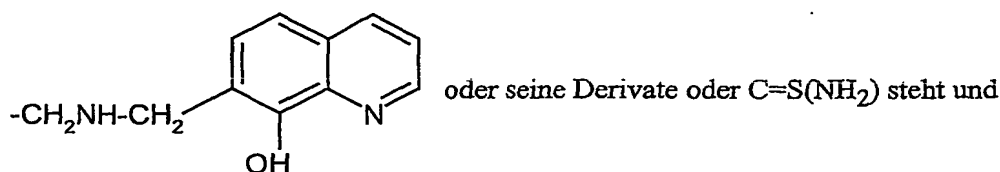
Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher aber auch zur Entfernung von Rhodium oder Elementen der Platingruppe sowie Gold, Silber oder Rhodium oder Edelmetall enthaltende Katalysatorreste aus organischen Lösungen oder Lösemitteln.

- Unterzieht man die erfindungsgemäßen Chelataustauscher einem Verfahren wodurch diese mit
- 5 Eisenoxid/Eisenoxihydroxid dotiert bzw. beladen werden, so erhält man Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Ionenaustauscher mit sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen. Die Erfindung betrifft deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Ionenaustauscher, die Carboxylgruppen und  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen tragen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man
- 10 A') einen perlformigen Ionenaustauscher der Carboxylgruppen und  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen trägt in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt,
- B') die aus der Stufe A') erhaltene Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 10 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-beladenen Chelataustauscher isoliert.
- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb auch Eisenoxid/Eisenoxihydroxid beladene Ionenaustauscher, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, erhältlich durch
- a) Umsetzen von Monomertröpfchen aus einem Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung, einer (Meth)acrylverbindung,
- 20 einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat,
- b) Funktionalisieren des erhaltenen Perlpolymerisats mit chelatisierenden Gruppen und in diesem Schritt Umsetzung der copolymerisierten (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäuregruppen,
- 25 A') in Kontakt bringen des perlformigen Ionenaustauschers der Carboxylgruppen und  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen trägt in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen,
- B') Einstellen der aus der Stufe A') erhaltenen Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 10 und Isolieren der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-beladenen Chelataustauscher nach bekannten Methoden,
- 30 wobei
- m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder einen Rest CH<sub>2</sub>-COOR<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>) COOR<sub>3</sub> oder



R<sub>2</sub> für einen Rest CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder  
 5 -CH<sub>2</sub>-S-C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-alkyl oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOR<sub>3</sub> oder



R<sub>3</sub> für H oder Na oder K steht.

Im Falle der erfindungsgemäßen Chelataustauscher können die Schritte A') und B') gegebenenfalls mehrmals hintereinander durchgeführt werden. Alternativ zum Eisen-(III)-Salz können auch Eisen-  
 10 (II)-Salze eingesetzt werden, die durch bekannte Oxidationsverfahren im Reaktionsmedium ganz oder teilweise zu Eisen-III-Salzen oxidiert werden. Die erfindungsgemäß für die Beladung mit Eisenhydroxid/Eisenoxihydroxid genutzten Verfahren werden beispielsweise in der DE-A 103 27 110 beschrieben, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung umfasst wird.

Die mit Eisenoxid/Eisenoxihydroxid dotierten Chelatharze mit sowohl Carboxylgruppen als auch  
 15 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-Gruppen sind braun gefärbt und zeichnen sich im Gegensatz zum Stand der Technik durch die Ausbildung einer für die Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, hochspezifischen Eisenoxid-/Eisenoxihydroxidphase aus.

Erfindungsgemäß können heterodisperse oder monodisperse erfindungsgemäße Celatharze eingesetzt werden.

20 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist deshalb auch die Verwendung der mit Eisenoxid-/Eisenoxihydroxid dotierten Ionenaustauscher mit sowohl Carboxylgruppen als auch -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-Gruppen zur Adsorption von Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium oder Kupfer bzw. ein Adsorptionsverfahren für diese Metalle unter Zuhilfenahme der erfindungsgemäßen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-dotierten Chelataustauscher.

## Beispiele

### Untersuchungsmethoden

#### Bestimmung der Menge an chelatisierenden Gruppen – Totalkapazität (TK) des Harzes

100 ml Ionenaustauscher werden in eine Filtersäule gefüllt und mit 3 gew.-%iger Salzsäure in  
5 1,5 Stunden eluiert. Dann wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis der Ablauf neutral ist.

50 ml regenerierter Ionenaustauscher werden in einer Säule mit 0,1 n Natronlauge (= 0,1 normaler Natronlauge) beaufschlagt. Den Ablauf fängt man jeweils in einem 250 ml Messkolben auf und titriert die gesamte Menge gegen Methylorange mit 1n Salzsäure.

Es wird solange aufgegeben, bis 250 ml Ablauf einen Verbrauch von 24,5-25 ml an 1n Salzsäure  
10 haben. Nach beendeter Prüfung bestimmt man das Volumen des Ionenaustauschers in der Na-Form.

Totalkapazität (TK) =  $(X \cdot 25 - \Sigma V) \cdot 2 \cdot 10^{-2}$  in mol/l Ionenaustauscher.

X = Zahl der Ablaufraktionen

$\Sigma V$  = Gesamtverbrauch in ml an 1n Salzsäure bei der Titration der Abläufe.

#### 15 Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung

100 Perlen werden unter dem Mikroskop betrachtet. Ermittelt wird die Anzahl der Perlen, die Risse tragen oder Absplitterungen zeigen. Die Anzahl perfekter Perlen ergibt sich aus der Differenz der Anzahl beschädigter Perlen zu 100.

#### Bestimmung der Stabilität des Harzes nach dem Walztest

20 Das zu prüfende Perlpolymerisat wird in gleichmäßiger Schichtdicke zwischen zwei Kunststofftücher verteilt. Die Tücher werden auf eine feste, waagrecht angebrachte Unterlage gelegt und in einer Walzapparatur 20 Arbeitstakten unterworfen. Ein Arbeitstakt besteht aus einer vor und zurück durchgeführten Walzung. Nach dem Walzen werden an repräsentativen Mustern an 100 Perlen durch Auszählen unter dem Mikroskop die Anzahl der unversehrten Perlen ermittelt.

#### 25 Quellungsstabilitätstest

In eine Säule werden 25 ml Chelataustauscher in der Chloridform eingefüllt. Nacheinander werden 4 gew.-%ige wässrige Natronlauge, voll entsalztes Wasser, 6 gew.-%ige Salzsäure und nochmals voll entsalztes Wasser in die Säule gegeben, wobei die Natronlauge und die Salzsäure von oben

durch das Harz fließen und das voll entsalzte Wasser von unten durch das Harz gepumpt wird. Die Behandlung erfolgt zeitgetaktet über ein Steuergerät. Ein Arbeitszyklus dauert 1h. Es werden 20 Arbeitszyklen durchgeführt. Nach Ende der Arbeitszyklen werden von dem Harzmuster 100 Perlen ausgezählt. Ermittelt wird die Anzahl der perfekten Perlen, die nicht durch Risse oder Absplitterungen geschädigt sind.

(Vergleichsbeispiel entsprechender Ansatz zu EP-A-0 355 007)

1) Herstellung eines heterodispersen Chelatharzes ohne Zusatz von (Meth-)Acrylverbindungen

1a) Herstellung des Perlpolymerisates

10 In einem Polymerisationsreaktor werden bei Raumtemperatur 1112 ml vollentsalztes Wasser, 150 ml einer 2 gew.-%igen wässrigen Lösung von Methylhydroxyethylcellulose sowie 7,5 g Dinatriumhydrogenphosphat x 12 H<sub>2</sub>O vorgelegt. Die gesamte Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man die Monomermischung bestehend aus 95,37 g Divinylbenzol 80,53 gew.-%ig, 864,63 g Styrol, 576 g Isododekan und 7,70 g Dibenzoylperoxid 75 gew.-%ig zu. Der Ansatz bleibt zunächst 20 Minuten bei Raumtemperatur stehen und wird dann 30 Minuten bei Raumtemperatur bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 rpm (Umdrehungen pro Minute) gerührt. Der Ansatz wird auf 70°C erhitzt, weitere 7 Stunden bei 70°C gerührt, dann auf 95°C erhitzt und weitere 2 Stunden bei 95°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das erhaltene Perlpolymerisat abfiltriert und mit Wasser gewaschen und bei 80°C 48 Stunden getrocknet.

20 1b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

Bei Raumtemperatur werden 1117 ml 1,2 Dichlorethan, 414,5 g Phthalimid und 292,5 g 30,0 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 30,4 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 25 30°C wird 131,9 g 65 %iges Oleum zudosiert, anschließend 320,1 g heterodisperses Perlpolymerisat gemäß Verfahrensschritt 1a). Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, vollentsalztes Wasser wird zudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 1310 ml

30 Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 78,1 Gew.-%; Wasserstoff: 5,2 Gew.-%; Stickstoff: 4,8 Gew.-% ;

## 1c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 1280 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus Beispiel 2b) werden 2176 ml 20 gew.-%ige Natronlauge bei Raumtemperatur hinzudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

- 5 Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 990 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 81,9 Gew.-%; Wasserstoff: 7,7 Gew.-%; Stickstoff: 7,1 Gew.-% ;

Gehalt des Harzes an Aminomethylgruppen: 2,14 mol/l

- 10 1d) Umsetzung des aminomethylierten Harzes in ein Chelatharz mit Iminodiessigsäuregruppen

- 927 ml voll entsalztes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt. Dazu gibt man 880 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 2 c). Die Suspension wird auf 90°C erhitzt. Dann werden in 4 Stunden bei 90°C 400 g 80 gew.-%ige wässrige Chloressigsäure dosiert. Der pH-Wert wird hierbei durch Dosierung von 50 gew.-%iger Natronlauge bei pH 9,2 gehalten. Anschließend wird 15 die Suspension auf 95°C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 10,5 durch Dosierung von 50 gew.-%iger Natronlauge eingestellt. Es wird weitere 6 Stunden bei 95°C und pH 10,5 gerührt.

Die Suspension wird abgekühlt und über ein Sieb wird das Harz abfiltriert. Anschließend wird es mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen.

Ausbeute: 1280 ml

- 20 Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 67,2 Gew.-%; Wasserstoff: 6,0 Gew.-%; Stickstoff: 4,6 Gew. %

Menge an chelatisierenden Gruppen: 1,97 mol/l

Werte zur Harzstabilität sowie den Porenvolumina sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Werte zum Aufnahmevermögen von Nickelionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

- 25 **Beispiel 2** (gemäß der vorliegenden Erfindung)

## 2) Herstellung eines heterodispersen Chelatharzes mit zusätzlich Acrylsäuregruppen

## 2a) Herstellung des Perlpolymerisates

In einem Polymerisationsreaktor werden bei Raumtemperatur 1112 ml vollentsalztes Wasser, 150 ml einer 2 gew.-%igen wässrigen Lösung von Methylhydroxyethylcellulose sowie 7,5 g Dinatriumhydrogenphosphat x 12 H<sub>2</sub>O und 0,2 g Resorcin vorgelegt. Die gesamte Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man die Monomermischung bestehend  
5 aus 96,19 g Divinylbenzol 79,84 gew.-%ig, 806,2 g Styrol, 576 g Isododekan, 58,18 g Acrylsäuremethylester und 7,50 g Dibenzoylperoxid 75 gew.-%ig zu. Der Ansatz bleibt zunächst 20 Minuten bei Raumtemperatur stehen und wird dann 30 Minuten bei Raumtemperatur bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 rpm gerührt. Der Ansatz wird auf 70°C erhitzt, weitere 7 Stunden bei 70°C gerührt, dann auf 95°C erhitzt und weitere 2 Stunden bei 95°C gerührt. Nach dem Ab-  
10 kühlen wird das erhaltene Perlpolymerisat abfiltriert und mit Wasser gewaschen und bei 80°C 48 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 960,5 g Perlpolymerisat

2b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

Bei Raumtemperatur werden 1117 ml 1,2 Dichlorethan, 414,5 g Phthalimid und 297,6 g  
15 29,0 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 30,4 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C wird 131,9 g 65 %iges Oleum zudosiert, anschließend 320,1 g heterodisperses Perlpolymerisat gemäß Verfahrensschritt 2a). Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei  
20 dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, vollentsalztes Wasser wird zudosiert und Dichlorethan-Restmengen destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 1570 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 76,7 Gew.-%; Wasserstoff: 5,2 Gew.-%; Stickstoff: 5,0 Gew.-% ;

25 2c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 1540 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus Beispiel 2b) werden 2618 ml 20 gew.-%ige Natronlauge bei Raumtemperatur hinzudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

30 Ausbeute: 1350 ml



Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 79,5 Gew.-%; Wasserstoff: 8,1 Gew.-%; Stickstoff: 8,8 Gew.-% ;

Gehalt des Harzes an Aminomethylgruppen: 1,71 mol/l

- 5      2d)      Umsetzung des aminomethylierten Harzes in ein Chelatharz mit Iminodiessigsäuregruppen und zusätzlich Acrylsäuregruppen

1327 ml voll entsalztes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt. Dazu gibt man 1260 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 2 c). Die Suspension wird auf 90°C erhitzt. Dann werden in 4 Stunden bei 90°C 458,1 g 80 gew.-%ige wässrige Chloressigsäure dosiert. Der pH-Wert wird hierbei durch Dosierung von 50 gew.-%iger Natronlauge bei pH 9,2 gehalten. Anschließend wird  
10 die Suspension auf 95°C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 10,5 durch Dosierung von 50 gew.-%iger Natronlauge eingestellt. Es wird weitere 6 Stunden bei 95°C und pH 10,5 gerührt.

Die Suspension wird abgekühlt und über ein Sieb wird das Harz abfiltriert. Anschließend wird es mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen.

Ausbeute: 2000 ml

- 15      Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 61,0 Gew.-%; Wasserstoff: 5,8 Gew.-%; Stickstoff: 4,9 Gew. %

Menge chelatisierender Gruppen: 1,98 mol/l

Werte zur Harzstabilität sowie den Porenvolumina sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Werte zum Aufnahmevermögen von Nickelionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

- 20      **Beispiel 3** Herstellung eines monodispersen Chelatharzes mit zusätzlich Acrylsäuregruppen

- 3a)      Herstellung eines monodispersen acrylnitrilhaltigen Perpolymerisates

In einem 4l-Planschliffgefäß mit Gitterrührer, Kühler, Temperaturfühler sowie Thermostat und Temperaturschreiber wird eine wässrige Vorlage aus 440,4 g vollentsalztes-Wasser, 1,443 g Gelatine, 0,107 g Resorcin und 0,721g wasserfreies Dinatriumhydrogenphosphat erzeugt. Zu dieser  
25 Vorlage wird unter Rühren mit 150 U/min ein Gemisch aus 500 g Wasser und 500 g mikroverkapselten Monomertropfchen einer einheitlichen Teilchengröße von 380 µm zugesetzt, wobei die mikroverkapselten Monomertropfchen aus einem Kapselinhalt aus 56,4 Gew.-% Styrol, 4,6 Gew.-% 80 %iges Divinylbenzol, 38,5 Gew.-% Isododecan und 0,50 Gew.-% tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat als Initiator und einer Kapselwand aus einem mit Formaldehyd gehärteten  
30 Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Acrylamid/Acrylsäure-Copolymerisat bestehen. Zu

dieser Mischung werden 18,3 g Acrylnitril hinzugegeben. Danach wird zur Aushärtung 6 Stunden auf 73°C und anschließend 2 Stunden auf 94°C erhitzt. Der Ansatz wird über ein 32 µm-Sieb gewaschen und im Vakuum bei 80°C 24 Stunden getrocknet. Man erhält 305 g eines monodispersen, makroporösen Polymerisates mit einem Stickstoffgehalt von 1,6 % und einem daraus errechneten Acrylnitril-Gehalt von 6,1 %.

### 3b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

Bei Raumtemperatur werden 1370 ml 1,2 Dichlorethan, 248,7 g Phthalimid und 174,9 g 29,6 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 18,2 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C wird 79,1 g 65 %iges Oleum zudosiert, anschließend 190,9 g monodisperses Perlpolymerisat gemäß Verfahrensschritt 3a). Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, vollentsalztes Wasser wird zudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

15 Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 1160 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 75,8 Gew.-%; Wasserstoff: 5,1 Gew.-%; Stickstoff: 5,5 Gew.-% ;

### 3c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 1140 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus Beispiel 3b) werden 1938 ml 20 gew.-%ige Natronlauge bei Raumtemperatur hinzudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 930 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 78,9 Gew.-%; Wasserstoff: 7,9 Gew.-%; Stickstoff: 7,8 Gew.-% ;

Gehalt des Harzes an Aminomethylgruppen: 1,27 mol/l

### 3d) Umsetzung des aminomethylierten Harzes in ein Chelatharz mit Iminodiessigsäuregruppen und zusätzlich Acrylsäuregruppen

463 ml voll entsalztes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt. Dazu gibt man 440 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 3c). Die Suspension wird auf 90°C erhitzt. Dann werden

in 4 Stunden bei 90°C 132 g 80 gew.-%ige wässrige Chloressigsäure dosiert. Der pH-Wert wird hierbei durch Dosierung von 50 gew.-%iger Natronlauge bei pH 9,2 gehalten. Anschließend wird die Suspension auf 95°C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 10,5 durch Dosierung von 50 gew.-%iger Natronlauge eingestellt. Es wird weitere 6 Stunden bei 95°C und pH 10,5 gerührt.

- 5 Die Suspension wird abgekühlt und über ein Sieb das Harz abfiltriert. Anschließend wird es mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen.

Ausbeute: 710 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung: Kohlenstoff: 63,9 Gew.-%; Wasserstoff: 5,9 Gew.-%; Stickstoff: 5,1 Gew. %

- 10 Menge chelatisierender Gruppen: 1,62 mol/l

Werte zur Harzstabilität sowie den Porenvolumina sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Werte zum Aufnahmevermögen von Nickelionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### **Beispiel 4**

#### **Bestimmung der Aufnahme von Nickelionen aus wässrigen Lösungen**

#### **15 Harzkonditionierung**

50 ml Chelatharz aus den Beispielen 1 bis 4 werden in eine Glassäule gefüllt. Innerhalb von 2 Stunden werden 5 Bettvolumen 7 gew. %ige Salzsäure und anschließend 1000 ml vollentsalztes Wasser überfiltriert. Danach werden in 2 Stunden zunächst 6 Bettvolumen 4 gew.-%ige Natronlauge und anschließend 10 Bettvolumen voll entsalztes Wasser überfiltriert.

#### **20 Prüfung des Nickelaufnahmevermögens**

In ein Becherglas werden 500 ml Lösung, die 14 g  $\text{MgCl}_2$  pro Liter Lösung und 0,773 g  $\text{NiCl}_2$  pro Liter Lösung enthält vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung wird auf 4,5 eingestellt. 25 ml konditioniertes Harz werden entnommen, in die Lösung gegeben und gerührt.

- 25 Nach 5, 10, 30, 60 und 240 Minuten werden 10 ml Lösung entnommen und auf ihren Nickelgehalt analysiert. Ermittelt wird die Abnahme des Nickelgehaltes in der Lösung verglichen mit dem ursprünglichen Gehalt  $c(o)$ .

**Tabelle 1**

Bei- spiel	Ausbeute an End- produkt in ml pro Gramm Perlpolym- erisat	Gesamt- Porosität in %	Totalkapazität in mol/l	Original- stabilität % ganze Perlen	Walz- stabilität % ganze Perlen	Quellungs- stabilität % ganze Perlen von 100
1	5,05	36	2,31	97	90	96
2	6,8	42	1,98	99	94	97
3	7,6	53	1,62	100	95	100

**Tabelle 2**

C/C(o) nach x Minuten	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
0	1	1	1
5	0,607	0,58	0,072
10	0,393	0,21	0,015
30	0,196	0,04	0,002
60	0,071	0,01	0,001
240	0,006	0	0

- 5 Beispiel 1 beinhaltet die Herstellung eines heterodispersen Chelatharzes vom Iminodiessigsäuretyp ohne Zusatz von Acrylmonomeren.

Beispiel 2 beinhaltet die Herstellung eines heterodispersen Chelatharzes vom Iminodiessigsäuretyp unter Zusatz von Acrylsäuremethylester, der im Verlauf der Funktionalisierung zu Acrylsäureeinheiten wird.

- 10 Beispiel 3 beinhaltet die Herstellung eines monodispersen Chelatharzes vom Iminodiessigsäuretyp unter Zusatz von Acrylnitril, der im Verlauf der Funktionalisierung zu Acrylsäureeinheiten wird.

Der Einbau von Acrylsäuregruppen in die Chelatharze beeinflusst die Morphologie (Porosität) und Eigenschaften (Totalkapazität, Stabilitäten, Harzausbeute) dieser Harze signifikant.

- 15 Die Ausbeute an Endprodukt sowie die Gesamtporosität steigen deutlich an - Beispiele 2 und 3 im Vergleich zu 1.

Die Totalkapazität nimmt ab, da wegen der höheren Ausbeute an Endprodukt die Menge an funktionellen Gruppen auf ein größeres Volumen verteilt werden muss und die Totalkapazität eine volumenbezogene Größe ist.

Der Einbau der Acrylsäuregruppen führt zu verbesserten Stabilitäten - Originalzustand, Walzstabilität und Quellungsstabilität.

In Tabelle 2 wird das Aufnahmevermögen der in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Chelatharze für Nickel dargestellt.  $C/C(o)$  stellt die Abnahme der Nickelkonzentration  $c$  zu einem bestimmten  
5 Zeitpunkt ( $x$  Minuten) im Vergleich zur Anfangskonzentration  $C(o)$  dar.

Bei allen drei Versuchen wird die gleiche Menge an Chelatharz eingesetzt - 25 ml. Da die drei Harze deutlich unterschiedliche Werte der Totalkapazitäten zeigen, enthalten die drei 25 ml Harzmengen auch unterschiedliche Mengen an Chelatgruppen.

Die in den Beispielen 2 und 3 hergestellten Chelatharze mit zusätzlich Acrylsäuregruppen nehmen  
10 Nickelionen deutlich schneller auf als das Harz aus Beispiel 1, das keine zusätzlichen Acrylsäuregruppen enthält. Und dies obgleich die 25 ml Chelatharz aus Beispielen 2 und 3 weniger Chelatgruppen enthalten wegen der niedrigeren Totalkapazität als die 25 ml Chelatharz aus Beispiel 1.

#### Beispiel 5

Herstellung eines mit Eisenoxid/ Eisenoxihydroxid beladenen monodispersen Chelatharzes vom  
15 Iminodiessigsäuretyp mit zusätzlich Acrylsäuregruppen gemäß der vorliegenden Erfindung.

400 ml des nach Beispiel 3 hergestellten Chelatharzes mit Iminodiessigsäuregruppen mit zusätzlich Acrylsäuregruppen werden mit 750 ml wässriger Eisen-(III)-chloridlösung, die 103,5 g Eisen-(III)-chlorid pro Liter enthält, und 750 ml entionisiertem Wasser versetzt und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 10 gew.-%iger Natronlauge ein pH-Wert von 6 einge-  
20 stellt und 2 h gehalten.

Danach wird der Ionenaustauscher über ein Sieb abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen bis der Ablauf klar ist.

Harzausbeute : 380 ml

Der Fe-Gehalt der beladenen Ionenaustauscherkügelchen wurde titrimetrisch zu 14,4 % ermittelt.

25 Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen  $\alpha$ -FeOOH zu identifizieren.

13,1 g des Ionenaustauschers, wovon etwa 3,0 g auf FeOOH entfallen, wurden mit einer wässrigen Lösung von  $Na_2HAsO_4$  in Kontakt gebracht und die Abnahme der As(V)-Konzentration mit der Zeit aufgenommen.

**Tabelle 3**

As(V)-Gehalte im Filtrat [ $\mu\text{g/l}$ ] nach x min						
0 '	5 '	10 '	30 '	60 '	120 '	360 '
2700	2000	1800	1400	1100	630	120

Tabelle 3 zeigt die deutliche Abnahme der Arsen(V)-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei Behandlung mit einem Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-beladenen monodispersen Chelatharz vom

5 Iminodiessigsäuretyp mit zusätzlichen Acrylsäuregruppen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man

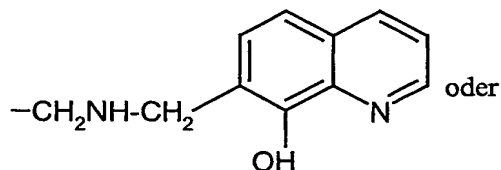
5 a) Monomertröpfchen aus einem Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung, einer (Meth)acrylverbindung, einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,

b) das erhaltene Perlpolymerisat mit chelatisierenden Gruppen funktionalisiert und in diesem Schritt die copolymerisierten (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäuregruppen umsetzt und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

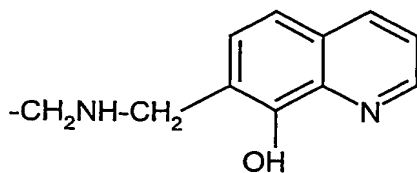
$R_1$  für Wasserstoff oder einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1-C_4$ -alkyl oder

$-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder



15 seine Derivate oder  $C=S(NH_2)$  steht,

$R_2$  für einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder



oder seine Derivate oder  $C=S(NH_2)$  steht und

$R_3$  für H oder Na oder K steht.

- 20 2. Ionenaustauscher, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, erhältlich durch

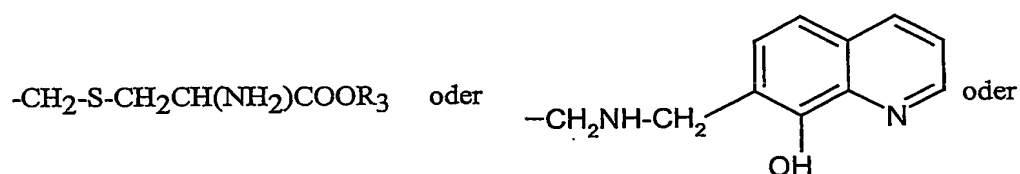
a) Umsetzen von Monomertröpfchen aus einem Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung,

einer (Meth)acrylverbindung, einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat,

- b) Funktionalisieren des erhaltenen Perlpolymerisats mit chelatisierenden Gruppen und in diesem Schritt Umsetzung der copolymerisierten (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäuregruppen, wobei

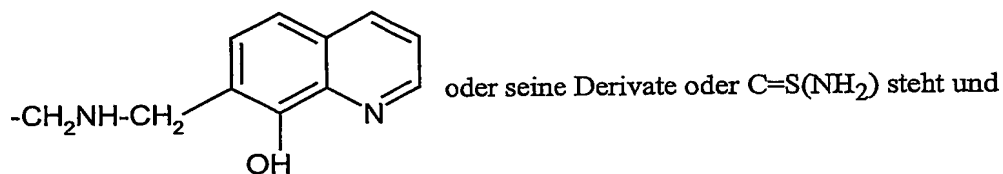
m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder einen Rest CH<sub>2</sub>-COOR<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder



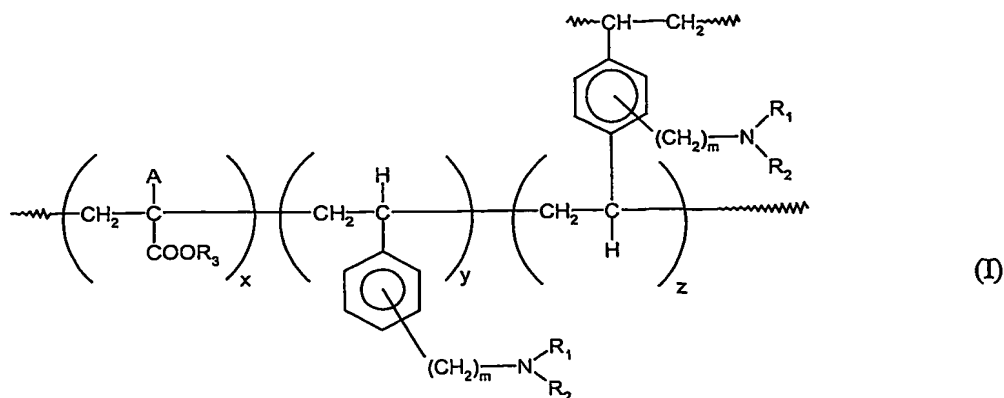
seine Derivate oder C=S(NH<sub>2</sub>) steht,

R<sub>2</sub> für einen Rest CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-alkyl oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOR<sub>3</sub> oder



R<sub>3</sub> für H oder Na oder K steht.

3. Carboxylgruppen-haltige sowie -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-Gruppen enthaltende Ionenaustauscher erhältlich nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese die Zusammensetzung gemäß der allgemeinen Formel (I)





aufweisen, worin

x = 0,01-0,3,

y = 0,7 - 0,99,

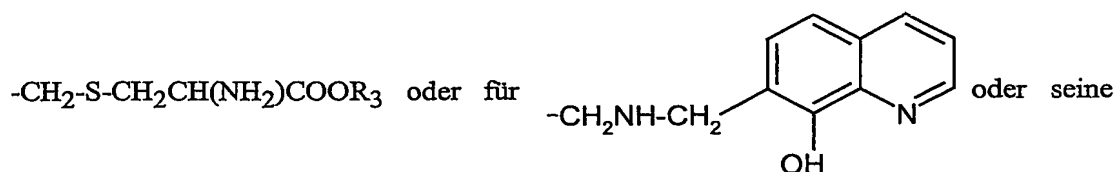
z = 0,01 - 0,2,

5 m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 steht,

A für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt CH<sub>3</sub> steht,

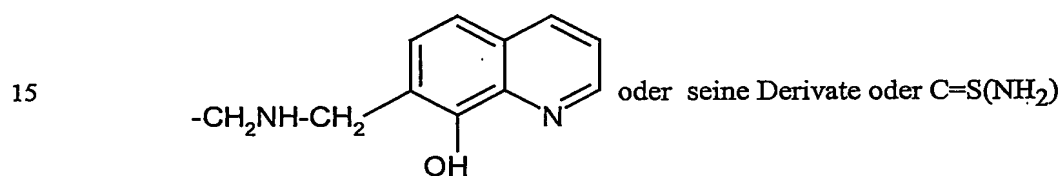
R<sub>3</sub> für H oder Na oder K steht,

10 R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder einen Rest CH<sub>2</sub>-COOR<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder  
-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder



Derivate oder C=S(NH<sub>2</sub>) steht und

R<sub>2</sub> für einen Rest CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> oder  
-CH<sub>2</sub>-S-C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>-alkyl oder -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOR<sub>3</sub> oder



steht.

4. Verwendung der Carboxylgruppen sowie -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-Gruppen enthaltenden Ionen-  
austauscher gemäß der Ansprüche 2 oder 3 zur Adsorption von Metallen, insbesondere  
Schwermetallen und Edelmetallen und ihren Verbindungen aus wässrigen Lösungen und  
20 organischen Flüssigkeiten, zur Entfernung von Schwermetallen oder Edelmetallen aus  
wässrigen Lösungen, insbesondere aus wässrigen Lösungen von Erdalkalien oder Alkalien,  
aus Solen der Alkalichloridelektrolyse, aus wässrigen Salzsäuren, aus Abwässern oder  
Rauchgaswäschen, aber auch aus flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen,  
Carbonsäuren, Erdgasen, Erdgaskondensaten, Erdölen oder Halogenkohlenwasserstoffen  
25 oder zur Entfernung von Erdalkalimetallen aus Solen, wie sie üblicherweise in der Alkali-  
chloridelektrolyse eingesetzt werden, sowie zur Entfernung von Schwermetallen, insbeson-

dere Eisen, Cadmium oder Blei aus Stoffen die während einer elektrolytischen Behandlung umgesetzt werden.

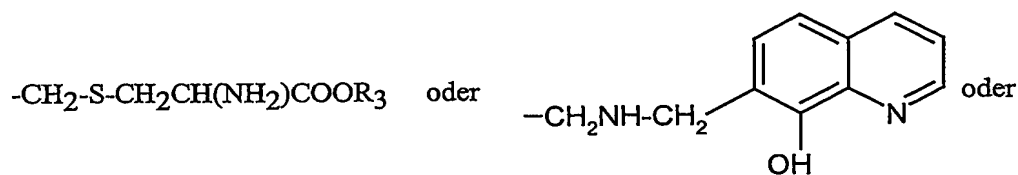
5. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Schwermetalle oder Edelmetalle Quecksilber, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Mangan, Uran, Vanadium, Elemente der Platingruppe sowie Gold oder Silber adsorbiert werden.
6. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Metalle, welche in der Oxidationsstufe +III vorliegen können, aus schwefelsauren Kupferlösungen entfernt werden.
7. Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Rhodium oder Elemente der Platingruppe sowie Gold, Silber oder Rhodium oder Edelmetall enthaltende Katalysatorreste aus organischen Lösungen oder Lösemitteln entfernt werden
8. Verfahren zur Herstellung eines mit Eisenoxid/Eisenoxihydroxid beladenen Ionenaustauschers mit sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - A') einen perlformigen Chelataustauscher mit Carboxylgruppen und  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen gemäß Anspruch 2 oder 3 in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt,
  - B') die aus der Stufe A') erhaltene Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 10 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Chelataustauscher isoliert.
9. Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-beladene Ionenaustauscher, die sowohl Carboxylgruppen als auch  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen enthalten, erhältlich durch
  - a) Umsetzen von Monomertröpfchen aus einem Gemisch aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung, einer (Meth)acrylverbindung, einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat,
  - b) Funktionalisieren des erhaltenen Perlpolymerisats mit chelatisierenden Gruppen und in diesem Schritt Umsetzung der copolymerisierten (Meth)acrylverbindungen zu (Meth)acrylsäuregruppen,

A') in Kontakt bringen des perlförmigen Ionenaustauschers der Carboxylgruppen und  $-(CH_2)_mNR_1R_2$ -Gruppen trägt in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen,

B') Einstellen der aus der Stufe A') erhaltenen Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 10 und Isolieren der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-beladenen Chelataustauscher nach bekannten Methoden, wobei

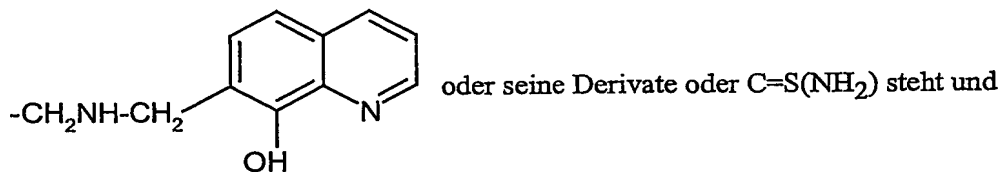
m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder einen Rest  $CH_2-COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1-C_4$ -alkyl oder



seine Derivate oder  $C=S(NH_2)$  steht,

R<sub>2</sub> für einen Rest  $CH_2COOR_3$  oder  $CH_2P(O)(OR_3)_2$  oder  $-CH_2-S-CH_2COOR_3$  oder  $-CH_2-S-C_1C_4$ -alkyl oder  $-CH_2-S-CH_2CH(NH_2)COOR_3$  oder



R<sub>3</sub> für H oder Na oder K steht.

10. Verwendung der gemäß Anspruch 9 hergestellten Eisenoxid/Eisenoxihydroxid beladenen Chelataustauscher zur Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.